






**GRAFTED POLYMERS AS GAS HYDRATE INHIBITORS**



**Patent number:** WO0109271  
**Publication date:** 2001-02-08  
**Inventor:** ANGEL MAXIMILIAN (DE); NEUBECKER KARIN (DE);  
SANNER AXEL (DE)  
**Applicant:** BASF AG (DE); ANGEL MAXIMILIAN (DE);  
NEUBECKER KARIN (DE); SANNER AXEL (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C10L3/00; E21B37/06  
- **european:** C08F251/00; C08F261/04; C08F271/00; C08F291/00;  
C10L3/00; F17D1/05  
**Application number:** WO2000EP06564 20000711  
**Priority number(s):** DE19991035063 19990728

**Also published as:**

 EP1206510 (A1)  
 US6867262 (B1)  
 DE19935063 (A1)  
 CA2380394 (A1)  
 EP1206510 (B1)

more &gt;&gt;

**Cited documents:**

 US5432292  
 WO9629501

**Report a data error here****Abstract of WO0109271**

The invention relates to the use of grafted polymers as gas hydrate inhibitors.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/09271 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C10L 3/00**, 36, D-67227 Frankenthal (DE). **SANNER, Axel** [DE/DE];  
E21B 37/06 Lorscherring 2c, D-67227 Frankenthal (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06564 (74) **Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Juli 2000 (11.07.2000) (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 35 063.9 28. Juli 1999 (28.07.1999) DE (84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). **Veröffentlicht:**  
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ANGEL, Maximilian** [DE/DE]; Bayernstrasse 12, D-67105 Schifferstadt (DE). Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- NEUBECKER, Karin** [DE/DE]; Flomersheimer Strasse

(54) Title: GRAFTED POLYMERS AS GAS HYDRATE INHIBITORS

(54) Bezeichnung: PFROPFPOLYMERISATE ALS GASHYDRATINHIBITOREN

(57) Abstract: The invention relates to the use of grafted polymers as gas hydrate inhibitors.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.

WO 01/09271 A1

## Pfropfpolymerisate als Gashydratinhibitoren

### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.

- Es ist bekannt, daß sich in Medien, die Gasmoleküle wie CO<sub>2</sub> oder Kohlenwasserstoffe, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkane, und Wasser enthalten, unter bestimmten Bedingungen Gashydrate, auch als Clathrathydrate bezeichnet, bilden können. Diese Gashydrate bestehen aus den genannten Gasmolekülen, die von einem "Käfig" aus Wassermolekülen umgeben sind. Solche Gashydrate treten auch in Wasser-enthalten-
- 10 den Erdöl- oder Erdgasgemischen auf und können so z.B. beim Transport zu Verstopfung der Pipelines führen.

Um dies zu verhindern, werden den Erdöl- oder Erdgasmischungen Gashydratinhibitoren zugesetzt.

20

Aus der WO 96/41784 und WO 96/41785 sind Gashydratinhibitoren bekannt, die aus einem Copolymer des N-methyl-N-vinylacetamids (VIMA) bestehen.

- 25 Aus der US 5 420 370, US 5 432 292, WO 94/12 761 und der WO 95/32 356 sind polymere Additive zur Verhinderung von Clathrathydraten in flüssigen Systemen bekannt, die ein Comonomer mit einem Lactamring im Polymer aufweisen.
- 30 Insbesondere Polyvinylcaprolactam, aber auch Copolymere des Polyvinylcaprolactams mit z.B. Vinylpyrrolidon besitzen in wäßriger Lösung einen Trübungspunkt, d.h. eine bestimmte Temperatur, bei der das Polymer ausfällt (inverse Löslichkeit). Für reines Polyvinylcaprolactam beträgt diese Temperatur ca. 30 bis 35°C. Eine
- 35 solche geringe Trübungstemperatur ist bei der Anwendung als Gashydratinhibitor unter Umständen von Nachteil, da das Polymer in der zu fördernden Gas/Öl/Wasser-Phase ausfallen kann, wenn diese Phase (das heißt auch das Wasser dieser Phase) eine erhöhte Temperatur besitzt, was in der Praxis durchaus vorkommen kann.
- 40 Vielfach werden deshalb Copolymerisate des Vinylcaprolactams mit z.B. Vinylpyrrolidon oder auch anderen, den Trübungspunkt erhöhenden, hydrophilen Monomeren, z.B. auch ionischen Monomeren, die ionische Gruppen wie Carboxylgruppen, Sulfonatgruppen oder (quarternisierte) Ammoniumgruppen tragen, ver-
- 45 wendet (WO 96/38492).

Aus der WO 96/38492 sind Gashydratinhibitoren bekannt, die ein Polymer enthalten, das einen 3- bis 15-gliedrigen Ring aufweist, der über ein bestimmtes Verbindungsglied (spacer) an das Polymergerüst gebunden ist.

5

Pfropfpolymeren an sich sind aus dem Stand der Technik bekannt. So beschreiben die deutschen Patentschriften DBP 1077430, 1081229, 1084917 und 1094457 Verfahren zur Herstellung verschiedener Pfropfpolymerisate wie zum Beispiel Pfropfpolymerisate von Poly-  
10 vinylestern oder modifizierte Polyvinylalkohole. Die EP 285 038 offenbart die Verwendung von Pfropfpolymerisaten auf Basis von Polyalkylenoxiden als Vergrauungsinhibitoren. Die EP 44 995 offenbart Pfropfpolymeren des PVA.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polymere für die Verwendung als Gashydratinhibitoren zur Verfügung zu stellen, die mit hoher Wirtschaftlichkeit herstellbar und variabel auf verschiedene technische Anforderungen einstellbar sind. Dazu müssen die Polymere so aufgebaut sein, daß sie mit unterschiedlichen  
20 Grenzflächen oder Oberflächen, insbesondere in komplexen Gas-Wasser-Gemischen, bei unterschiedlichen Temperaturen so wechselwirken, daß sich keine Gashydrate bilden, wobei zum Aufbau der Polymeren auch leicht verfügbare Monomere eingesetzt werden können.

25

Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.

Das Konzept, Pfropfpolymeren als Gashydratinhibitoren einzusetzen,  
30 ermöglicht maßgeschneidert einzelne Polymerkomponenten wie das Polymergrundgerüst (auch "Pfropfgrundlage" genannt) und die aufzupfropfenden Monomere auch bezüglich ihrer räumlichen Anordnung optimal aufeinander abzustellen.

35 Die Pfropfpolymerisate können als Ganzes wasserlöslich sein oder nur wasserdispergierbar. Sofern mit den üblichen Techniken eine Dispersion der Polymere in Wasser erzeugt werden kann, können die eingesetzten Pfropfpolymerisate für sich auch wasserunlöslich sein, wasserlösliche Pfropfpolymerisate sind jedoch bevorzugt.  
40 Die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate können auch als sogenannte "Kammpolymeren" vorliegen.

Die Pfropfpolymerisate können als Grundgerüst sowohl ein hydrophiles als auch ein hydrophobes Polymer aufweisen, wobei hydro-  
45 phile Polymere als Grundgerüst bevorzugt sind. Es sind auch Polymere mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil möglich. Als aufgepfropfte Einheiten kommt eine Vielzahl von Monomeren in

Betracht. Gerade diese Variabilität des Systems macht einen Vorteil der vorliegenden Erfindung aus.

So können die Pfropfpolymerisate mit einer Reihe von Lösungsmitteln in Gemischen zur Gashydratinhibierung eingesetzt werden.

Als Lösungsmittel für die Gashydratinhibitoren können Alkohole, z.B. Methanol, Isopropanol oder Butylglykol, aber auch Ether, insbesondere teilveretherte Glykole, verwendet werden, wobei bei einigen Lösungsmitteln synergistische Effekte möglich sind (siehe auch WO 98/19980). Aus Gründen der Handhabung, z.B. wegen Sicherheitsrisiken, und aus toxikologischen Gründen werden Lösungsmittel mit einem hohen Flammpunkt und geringer Wassergefährdungsklasse, wie z.B. Wasser oder Ethylenglykol, bevorzugt.

15

Die mögliche Verwendung von Wasser ist als besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung der Pfropfpolymeren anzusehen.

Aber auch Ethylenglykol kommt in Frage, das als chemisch enger Verwandter einiger bevorzugter Pfropfpolymerisate anzusehen ist. Als nachträglich (aus Gründen der Viskosität) zugegebenes Lösungsmittel kommen aber auch niedermolekulare Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykol in Frage. Deren Vorteil liegt darin, daß sie einen hohen Flammpunkt (ca. 111°C bei Ethylenglykol), aber auch eine gute Aquatox aufweisen.

Selbst als Lösemittel für einen gegebenenfalls verwendeten organischen Starter (organisches Peroxid) bei der Herstellung der Pfropfpolymeren und für bei Raumtemperatur nicht flüssiges Monomer wie Vinylcaprolactam kann ein (niedermolekulares, flüssiges) Polyalkylenglykol, vorzugsweise Polyethylenglykol, verwendet werden.

Eine Möglichkeit, die Löslichkeit oder zumindest Dispergierbarkeit der Pfropfpolymeren in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln zu erreichen, ist der Einsatz eines hydrophilen Grundgerüsts für das Pfropfpolymer. Als derartiges Grundgerüst kommen in Frage Polyalkylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylamide, Polyvinylpyrrolidon, Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyacrylamid, Polysaccharide wie z.B. Stärke, Alginate, Pectine, Pflanzengummis, Caseine, Gelatine, Celluloseether wie z.B. Methylcellulose, Stärkeether, Polyalkylenimine, Polycarbonsäuren, Polyvinylsulfonsäuren oder Polyvinylphosphonsäuren oder Copolymeren davon. Bevorzugt sind Polyalkylenglykole, insbesondere Polyethylenglykole, Polyethylenimine, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylamin.

Als hydrophobe Polymergrundgerüste kommen in Frage: Polyalkylen-  
glykole, wie Ethylenoxid/Propylenoxid-Co- oder Blockcopolymere,  
Polyether, Poly(meth)acrylsäureester, Polyolefine wie z.B. Poly-  
ethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutadien, Polyisopren,  
5 Polystyrol und Styrolcopolymere, Polyvinylacetat, Polyvinylether,  
Polyvinylformale, Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid oder andere  
halogenierte Polyvinylverbindungen wie z.B. Polyvinylidenchlorid,  
Polychloropren, Polytrifluorchlorethylen, Polytetrafluorethylen,  
Polyacrylnitril, Polyamid, Polyurethane, Silicone, Polycarbonat,  
10 Polyterephthalat, Cellulose oder Celluloseester oder Polyoxy-  
methylen oder Copolymere davon.

Bestimmte Polymere können je nach Zusammensetzung sowohl hydro-  
philen als auch hydrophoben Charakter haben. Es ist dem Fachmann  
15 geläufig, wie er die Zusammensetzung wählen muß, um dies jeweils  
zu erreichen.

Als aufpfropfbare Einheiten kommen Monomere in Frage, die an sich  
entweder wasserlöslich oder wasserunlöslich sind. Bevorzugt als  
20 Monomere sind N-Vinyllactame, N-Vinylamide, insbesondere N-Vinyl-  
N-methylacetamid, Acrylester, Acrylamide und/oder Vinylester,  
wobei N-Vinyllactame, insbesondere N-Vinylcaprolactam, besonders  
bevorzugt sind.

25 Die aufgepfropften Einheiten machen in der Regel 10 bis  
90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt  
40 bis 60 Gew.-% des Ppropfcopolymeren aus.

Besonders vorteilhaft lassen sich Ppropfpolymerisate einsetzen,  
30 die ein hydrophiles Polymergrundgerüst und N-Vinyllactame als  
aufgepfropfte Einheit aufweisen.

Die Erfindung betrifft daher auch Ppropfpolymerisate mit hydro-  
philen Polymeren mit mindestens einem Heteroatom in der Haupt-  
35 kette als Grundgerüst und als aufgepfropfte Einheit N-Vinylcapro-  
lactam sowie gegebenenfalls ein weiteres oben genanntes Monomer.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Ppropfpolymerisate mit einem Poly-  
alkylenglykol, einem Polyalkylenimin, einem Polyether oder einem  
40 Polyurethan als Grundgerüst. Besonders bevorzugt ist Polyethylen-  
glykol als Polymergrundgerüst und N-Vinylcaprolactam oder  
N-Vinylcaprolactam/Vinylacetat als aufgepfropft Monomer.

Die erfindungsgemäß verwendeten Ppropfpolymerisate lassen sich in  
45 an sich bekannter Weise herstellen, wie z.B. in den DE 1 077 430  
oder 1 084 917 beschrieben.

Gemäß diesen Druckschriften wird zunächst (in der Regel) eine Mischung aus Monomer (Vinylacetat)/Polyalkylenglykol/Initiator hergestellt, was jedoch prinzipielle Sicherheitsfragen aufwirft. Dann wird ein Teil der Mischung anpolymerisiert, der Rest wird  
5 über einen Zulauf zugegeben und - gegebenenfalls unter Zusatz von Lösungsmittel - fertigpolymerisiert.

Auch das in der EP 0 219 048 beschriebene Verfahren (Seite 2, Zeilen 49 ff.) kann eingesetzt werden, wobei z.B. Polyalkylenoxid  
10 vorgelegt wird und Monomer (Vinylacetat) und Starter auf einmal, absatzweise oder kontinuierlich zugefügt werden. Auch das zur Herstellung der Pfropfpolymerisaten in der EP 0 285 038 (Polyalkylenoxid, Vinylpyrrolidon, Vinylester) beschriebene Verfahren ist zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate  
15 geeignet.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate so hergestellt, daß die Gesamtmenge oder die überwiegende Menge an Grundpolymer, z.B. Polyethylenglykol mit  
20 einem Molekulargewicht von typisch 200 bis 40000, bevorzugt 600 bis 10000, besonders bevorzugt 1500 bis 6000 g/mol, in einen gerührten Reaktor vorgelegt und, gegebenenfalls bis zur Verflüssigung, aufgeheizt wird.

Dann wird das Monomer, z.B. Vinylcaprolactam - gegebenenfalls  
25 in einer Abmischung mit einem Lösungsmittel, z.B. Ethylenglykol, - und ein peroxidischer Starter (z.B. tertiär-Butylperoxi-2-ethylhexanoat) - gegebenenfalls in einer Abmischung mit einem Lösungsmittel, z.B. Methanol - in getrennten Zuläufen bei einer Temperatur der Vorlage von z.B. 80°C über mehrere Stunden zu-  
30 dosiert. Sollte die Viskosität im Verlauf der Reaktion zu hoch werden, kann eine entsprechende Menge eines Lösungsmittels, bevorzugt Wasser oder Ethylenglykol, zugegeben werden. Die Zugabe kann entweder bereits vor oder zu Beginn der Pfropfreaktion erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem möglichst späten Zeitpunkt  
35 während der Pfropfreaktion, am besten erst nach Abschluß der Pfropfreaktion. Die zudosierte Menge an Lösungsmittel sollte möglichst gering gehalten werden.

Nach Abschluß der Reaktion kann nachpolymerisiert werden, z.B.  
40 durch Zugabe eines weiteren Initiators, gegebenenfalls auch unter Druck bei erhöhter Temperatur.

Das fertige Polymerisat kann mit jedem beliebigen Lösungsmittel verdünnt werden; vorzugsweise empfiehlt sich eine Verdünnung mit Wasser oder Ethylenglykol oder einer Mischung aus beiden.

Der Umsatz der Pfropfreaktion läßt sich in vielen Fällen am besten indirekt dadurch bestimmen, daß die Trübungstemperatur des Pfropfpolymerisats im Vergleich zu einem nicht nichtgepfropften Polymerisat bestimmt wird. Üblicherweise wird hierzu das Polymerisat getrocknet und aus dem trockenen Polymerisat z.B. eine wäßrige Lösung hergestellt, deren Eintrübung bzw. Ausfallen des Polymerisats als Funktion der Temperatur in einfacher Weise bestimmt werden kann.

10 Der Trübungspunkt kann gemäß der DIN 53 917 bestimmt werden.

Die Pfropfpolymerisate können zur Verwendung als Gashydratinhibitoren auch mit anderen geeigneten Mitteln in Kombination eingesetzt werden.

15

Diese anderen Mittel können andere Polymere wie Hydroxyalkylcellulosen, Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylcaprolactam, aber auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Ethylenglykol oder wasserlösliche Salze, bevorzugt in einer Menge von 1 bis

20 3,5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des gesamten flüssigen Systems, sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in flüssigen oder gasförmigen Systemen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß den flüssigen Systemen ein Pfropfpolymer zugegeben wird.

Die K-Werte der erfindungsgemäß eingesetzten Pfropfpolymeren (bestimmt nach Fikentscher, Cellulose Chemie, 13, 58-64, 71-74, 1932; 1%ige wässrige Lösung, 20°C,  $K = k \cdot 10^3$ ) betragen 10 bis 120, bevorzugt 15 bis 90, insbesondere 20 bis 60. Die Molekulargewichte der Pfropfpolymeren ( $M_w$ ) betragen 2000 bis zu 1 000 000, bevorzugt 5000 bis 300 000, besonders bevorzugt 10 000 bis 100 000.

35

Die erfindungsgemäß als Gashydratinhibitoren verwendbaren Pfropfpolymerisate sind sowohl in rein wäßriger Lösung als auch in Lösungsmittelgemischen, z.B. Wasser/Alkohol, insbesondere Ethylenglykol, einsetzbar. Nach Abtrennung des Lösungsmittels und gegebenenfalls Trocknung sind die Polymeren auch in Pulverform einsetzbar. Wenn die Pfropfpolymeren einen hydrophilen Charakter aufweisen, sind derartige Pulver für den erfindungsgemäßen Zweck an der Stelle ihres Einsatzes in den Wasser enthaltenden Medien, die zur Gashydratbildung neigen, gut redispergierbar bzw. gut wieder auflösbar.

45



Die Polymere werden den flüssigen Systemen, d.h. den Erdöl- oder Erdgasgemischen in den üblichen Mengen zugesetzt, die der Fachmann den jeweiligen Gegebenheiten anpaßt.

## 5 Beispiele

### Beispiel 1

		g	Gew.-%	
10	Vorlage	Pluriol E 6000	300	50
	Zulauf 1	Vinylcaprolactam	150	25
		Vinylacetat	150	25
	Zulauf 2	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	4	=1,3 %
		Methanol	30	bezogen auf Monomere
15	Zulauf 3	VE-Wasser	900	

Pluriol E 6000: Polyethylenglykol mit MG 6000

- 20 Die Vorlage wurde in einer 2-l-HWS-Rührapparatur unter leichtem Stickstoffstrom bei 150 upm gerührt und auf 100°C Außentemperatur aufgeheizt.

Nachdem das Polyethylenglycol mit Molekulargewicht 6000

- 25 (Pluriol E 6000, BASF AG) in der Vorlage vollständig geschmolzen ist, wurde 10 % vom Zulauf 2 zur Vorlage zugegeben und 5 min gerührt. Danach wurden die Zuläufe 1 und 2 in jeweils 5 h zugetropft. Nach dem Ende der Zuläufe wurde 3 h nachpolymerisiert. Danach wurde der Zulauf 3 in 30 min. zugegeben und
- 30 dann abgekühlt.

Feststoffgehalt Gew.-%: 38,1

K-Wert: 21,6 (gemessen 1 %ig in Ethanol)

### 35 Beispiel 2

Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 100°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

40

45

## Beispiel 3

		g	Gew.-%	
5	Vorlage	PTHF 1000 *	180	30
		Teilmenge Zulauf 2	7	
	Zulauf 1	Vinylacetat	60	10
		Vinylpyrrolidon	315	52,5
10	Zulauf 2	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	4,5	=1,1 %
		Methanol	45	bezogen auf Monomere
	Zulauf 3	Vinylpyrrolidon	45	7,5
	Zulauf 4	tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat (98 %ig)	1,3	=0,3 %
		Methanol	13	bezogen auf Monomere
	Zulauf 5	VE-Wasser	880	

15 \* Polytetrahydrofuran mit MG 1000 (hydrophob)

Der Versuch wurde in einem gerührten 6-l-Juvo-Kessel durchgeführt. Der Kessel wurde 3 mal mit 10 bar Stickstoff abgedrückt. Die Vorlage wird mit der Teilmenge Zulauf 2 auf ca. 95°C Innentemperatur aufgeheizt. Bei 95°C wurden die Zulaufe 1 und 2 gestartete. Der Zulauf 1 wurde in 6 h, der Zulauf 2 in 8 h zudosiert. Nach Ende des Zulaufs 1 wurde der Zulauf 3 in 1,5 h zudosiert. Nach Ende des Zulaufs 2 wurde 1 h nachpolymerisiert. Der Zulauf 4 wurde in 2 h bei (weiterhin) 95°C zudosiert. Nach Ende des Zulauf 4 wurde noch 3 h bei 95°C nachpolymerisiert. Danach wurde der Zulauf 5 in 30 min. zugeben und dann abgekühlt.

## Beispiel 4

30 Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 90°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

## Beispiel 5

35 Herstellung analog Beispiel 1 (im Gegensatz zu Beispiel 1 braucht PTHF 250 (Polytetrahydrofuran mit MG 250, hydrophil) - eine klare Lösung - nicht mehr aufgeschmolzen werden). Versuch bei 100°C Außentemperatur. Vgl. Tabelle 1.

## Beispiel 6

Herstellung analog Beispiel 1, Versuch bei 80°C Außentemperatur.  
Vgl. Tabelle 1.

5

Da der Versuch nach Ende der Zulaufe 1 und 2 sehr viskos wurde, wurde eine Teilmenge des Zulaufs 3 (300 g Wasser) bereits während der Nachpolymerisation zugegeben. Die Restmenge Wasser wurde vor dem Abkühlen zugegeben.

10

Tabelle 1

Zusammensetzung der Beispielversuche

15

Bsp.	Initiator		PG**		VCap	VAc	VP	K- Wert ***	FG
	Typ	G.-%		G.-%	G.-%	G.-%	G.-%		G.-%
20	1	tBPEHA	1,3	Pluriol E 6000	50	25	25	21,6	38,1
	2	tBPEHA	1,6	Pluriol E 6000	60	40		22,8	40,1
	3	tBPEHA	1,4	PTHF 1000	30	10	60	22,9	38,5
25	4	tBPPIv	1,3	Pluriol E 6000	50	40	10	23,9	39,3
	5	tBPEHA	1,2	PTHF 250	35	30	35	22,5	40,1
	6	tBPPIv	1,4	Pluriol E 6000	50	30	20	26,4	40,4

30

- \* bezogen auf Monomer  
 \*\* PG = Ppropfgrundlage  
 \*\*\* 1%ig in Ethanol

35 G.-% Gewichts-%

- tBPEHA tertiär-Butylperoxi-2-ethylhexanoat  
 tBPPIv tertiär-Butylperoxipivalat  
 PTHF (250) Polytetrahydrofuran (Molgewicht)  
 40 VCap Vinylcaprolactam  
 VAc Vinylacetat  
 VP Vinylpyrrolidon

FG Feststoffgehalt

45

Tabelle 2

Einfriertemperatur-Ergebnisse (Ballstop-Methode) und Trübungspunkte (0,5 Gew.-% Polymer in Wasser)

5	Beispiel	Ball-stop °C	Trübungs- punkt °C	Bemerkungen
	Vergleich 1	4,0	---	Nullwert Ballstop (ohne Polymer)
	Vergleich 2	0,5	32	Vinylcaprolactam-Homopolymer (K-Wert 20)
10	Vergleich 3	3,0	> 100	Vinylpyrrolidon-Homopolymer (K-Wert 20)
	1	2,0	80	
	2	1,5	90	Bei 50°C minimale Trübung (verschwindet wieder)
15	3	2,5	90	Geringfügig getrübt
	4	1,5	90	Bei 40°C minimale Trübung (verschwindet wieder)
	5	1,0	75	
	6	1,5	65	
20				

Die "Einfrier-Temperatur" wurde nach der "Ball-Stop-Methode" analog der in Beispiel 1 der WO95/32356 beschriebenen Testmethode gemessen.

25

Diese Methode bezieht sich auf zu prüfende Einfrierpunkte von Wasser/THF-Gemischen durch Zusatz verschiedener Polymere (Nachweis der Hydratbildung), die 0,5%ig in einem Wasser/THF(81/19 Gew.-%)-Gemisch eingefroren werden.

30

Zur Ermittlung des Einfrierpunktes verschiedener Polymere/ (Wasser/THF)-Gemische sind folgende Gerätschaften, sowie Reagenzien nötig:

- 35 - Wasser/THF-Gemisch (81/19 Gew.-%)
- Julabo F 18 Temperierbad mit Kältemischung Wasser/Ethylen-glykol (5/1)
- Multifix-Constant-Rührer
- Halterung für Reagenzgläser (5 ml)
- 40 - Edelstahlkugeln zur besseren Durchmischung im Reagenzglas

Es wird eine 0,5%ige Lösung des zu untersuchenden Polymers in Wasser/THF (81/19) hergestellt. Das Reagenzglas wird zu 2/3 gefüllt, mit einem Edelstahlkugeln versehen, verschlossen und

45 in der Reagenzglashalterung befestigt. Die Messung wird bei 4°C Badtemperatur und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 20 upm gestartet und stündlich die Temperatur um 0,5°C erniedrigt bis die

Probe eingefroren ist bzw. sich die Stahlkugel im Reagenzglas nicht mehr bewegt oder die Temperatur von 0°C erreicht ist. Parallel zu jeder Messung läuft eine Blindprobe.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verwendung von Pfropfpolymerisaten als Gashydratinhibitoren.  
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfpolymerisate ein hydrophiles und/oder hydrophobes Polymergrundgerüst aufweisen.
- 10 3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophiles Polymergrundgerüst Polyalkylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylamide, Polyvinylpyrrolidon, Polyether, Polyester, Polyurethane, Polyacrylamid, Polysaccharide, Celluloseether, Polyalkylenimine, Polycarbonsäuren, Polyvinylsulfonsäuren oder Polyvinylphosphonsäuren oder Copolymerisate davon eingesetzt werden.  
15
4. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophobe Polymergrundgerüste Polyalkylenglykole, wie  
20 Ethylenoxid/Propylenoxid-Co- oder Blockcopolymere, Polyether, Poly(meth)acrylsäureester, Polyolefine, Polystyrol oder Styrolcopolymere, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylformale, Polyvinylacetale, Polyvinylchlorid oder andere halogenierte Polyvinylverbindungen, Polyacrylnitril, Polyamid, Polyurethane, Silicone, Polycarbonat, Polyterephthalat, Cellulose, Celluloseether oder Celluloseester oder Polyoxymethylen oder Copolymerisate davon eingesetzt werden.  
25
5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfpolymerisate als aufgepfropfte Einheiten wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Monomere enthalten.  
30
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgepfropften Einheiten 10 bis 90 Gew.-% des Pfropfpolymerisats ausmachen.  
35
7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als aufgepfropfte Einheiten N-Vinyllactame, N-Vinylamide, Acrylester, Acrylamide und/oder Vinylester eingesetzt werden.  
40
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als aufgepfropfte Einheit N-Vinylcaprolactam eingesetzt wird.

9. Pfropfpolymerisate, bestehend aus einem hydrophilen Polymergrundgerüst mit mindestens einem Heteroatom in der Hauptkette und N-Vinyllactamen sowie gegebenenfalls einem weiteren Monomer gemäß Anspruch 7 als aufgepfropfte Einheit.

5

10. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymergrundgerüst ein Polyalkylenglykol, ein Polyalkylenimin, ein Polyether oder ein Polyurethan ist.

- 10 11. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymergerüst Polyethylenglykol ist.

12. Pfropfpolymerisate nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgepfropfte Einheit N-Vinylcaprolactam sowie  
15 gegebenenfalls ein Vinylester ist.

13. Verfahren zur Verhinderung oder Verminderung der Bildung von Gashydraten in flüssigen oder gasförmigen Systemen, dadurch gekennzeichnet, daß den flüssigen oder gasförmigen Systemen  
20 ein Pfropfpolymer zugesetzt wird.

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C10L3/00 E21B37/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L E21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 432 292 A (SLOAN JR EARLE D) 11 July 1995 (1995-07-11) cited in the application claims 1,7,20,22,26 column 6, line 58 - line 63 column 7, line 21 - line 23 ---	1-5,7-9, 12,13
X	WO 96 29501 A (BP EXPLORATION OPERATING ;DUNCUM SIMON NEIL (GB); EDWARDS ANTONY R) 26 September 1996 (1996-09-26) claims 1-4,12 page 3, line 12 - line 32 -----	1-9,12, 13



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2000

Date of mailing of the international search report

17/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, 0



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06564

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5432292 A	11-07-1995	US 5420370 A	30-05-1995
		AU 675999 B	27-02-1997
		AU 5612194 A	22-06-1994
		BR 9307489 A	24-08-1999
		CA 2149863 A	09-06-1994
		DE 69317575 D	23-04-1998
		EP 0668958 A	30-08-1995
		NO 951999 A	19-05-1995
		WO 9412761 A	09-06-1994
		US 5880319 A	09-03-1999
		US 5639925 A	17-06-1997
WO 9629501 A	26-09-1996	AU 709772 B	09-09-1999
		AU 5009996 A	08-10-1996
		EP 0815348 A	07-01-1998
		GB 2313841 A	10-12-1997
		NO 974364 A	17-11-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C10L3/00 E21B37/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C10L E21B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 432 292 A (SLOAN JR EARLE D) 11. Juli 1995 (1995-07-11) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,7,20,22,26 Spalte 6, Zeile 58 - Zeile 63 Spalte 7, Zeile 21 - Zeile 23 -----	1-5,7-9, 12,13
X	WO 96 29501 A (BP EXPLORATION OPERATING ;DUNCUM SIMON NEIL (GB); EDWARDS ANTONY R) 26. September 1996 (1996-09-26) Ansprüche 1-4,12 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 32 -----	1-9,12, 13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Herdt, 0

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5432292 A	11-07-1995	US 5420370 A	30-05-1995
		AU 675999 B	27-02-1997
		AU 5612194 A	22-06-1994
		BR 9307489 A	24-08-1999
		CA 2149863 A	09-06-1994
		DE 69317575 D	23-04-1998
		EP 0668958 A	30-08-1995
		NO 951999 A	19-05-1995
		WO 9412761 A	09-06-1994
		US 5880319 A	09-03-1999
		US 5639925 A	17-06-1997
WO 9629501 A	26-09-1996	AU 709772 B	09-09-1999
		AU 5009996 A	08-10-1996
		EP 0815348 A	07-01-1998
		GB 2313841 A	10-12-1997
		NO 974364 A	17-11-1997